

**PRODUCTION OF CATALYST COMPONENT FOR PRODUCTION OF
POLYALKYLENE CARBONATE**

Patent Number: JP3028227
Publication date: 1991-02-06
Inventor(s): KAWACHI HIDESHI; others: 01
Applicant(s): MITSUI PETROCHEM IND LTD
Requested Patent: JP3028227
Application Number: JP19890163353 19890626
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G64/20
EC Classification:
Equivalents: JP2693584B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject catalyst excellent in polymerization activity and useful for obtaining a polyalkylene carbonate from CO₂ and an oxirane in good efficiency by adding zinc sulfide to the system in producing a zinc-containing solid catalyst component by a specified process.

CONSTITUTION: Zinc sulfide is added to the system for producing a zinc-containing solid catalyst component by bringing a zinc oxide into contact with an organic dicarboxylic acid (e.g. glutaric acid) in the presence of an organic solvent (e.g. 1,4-dioxane) with a mechanical grinding means.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2693584号

(45)発行日 平成9年(1997)12月24日

(24)登録日 平成9年(1997)9月5日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 G 64/20
64/34

識別記号 庁内整理番号

F I
C 0 8 G 64/20
64/34

技術表示箇所

請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平1-163353

(22)出願日 平成1年(1989)6月26日

(65)公開番号 特開平3-28227

(43)公開日 平成3年(1991)2月6日

(73)特許権者 999999999

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72)発明者 河内 秀史

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 南 修治

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

審査官 原田 隆興

(56)参考文献 特開 昭52-151116 (J P, A)
特開 平2-3425 (J P, A)
特開 平2-97525 (J P, A)

(54)【発明の名称】 ポリアルキレンカーボネート製造用触媒成分の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化亜鉛と有機ジカルボン酸とを有機溶媒の存在下で機械的粉碎処理手段により接触せしめることによって亜鉛含有固体触媒成分を製造する際に、硫化亜鉛を添加することを特徴とする二酸化炭素とオキシラン類を原料とするポリアルキレンカーボネート製造用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

発明の技術分野

本発明は、これまで産業上未利用資源であった炭酸ガスを利用した合成樹脂を製造するための触媒成分の製造方法に関する。

発明の技術的背景

炭酸ガスは工業的生産活動、あるいは生物の呼吸によって地球上に大量に放出されているが、その反応性が低

いため、現在までこれを資源として工業的には有効に利用されていない。この炭酸ガスを工業的資源として利用することは、限られた地球上の資源を有効に利用する面からも意義深いことである。

この炭酸ガスを原料とする合成樹脂の合成方法に関していくつかの提案がなされている。これらはたとえば日本化学会誌1982年第2号295頁に例示されるごとく、亜鉛の酢酸塩と脂肪族ジカルボン酸との反応生成物や、アルキル亜鉛と水との反応生成物を触媒として、炭酸ガスとオキシラン類（以後エポキシドと記述されることもある）とを共重合させる方法が提案されている。また、Polymer Journal 1981年13巻407頁には、水酸化亜鉛と種々の有機カルボン酸との反応生成物を触媒として、上記の共重合反応を行なうことが提案されている。

また、本発明者らは特願昭63-199282号明細書で提案

したように酸化亜鉛と有機ジカルボン酸とを有機溶媒の存在下に機械的粉碎処理手段により接触せしめることによって製造される亜鉛含有固体触媒成分が、従来用いられてきた触媒と比べて炭酸ガスとオキシラン類との共重合に対して高い触媒活性を示すことを見出している。

しかしながら、これら触媒の重合活性は工業的にみて満足のゆくものではなく、触媒活性の一層の向上が望まれていた。

本発明者らは、酸化亜鉛および有機ジカルボン酸を機械的粉碎処理手段によって接触せしめることにより調製される亜鉛含有固体触媒成分の製造方法に関して検討を進めた結果、その機械的粉碎処理の際、微量の硫化亜鉛を反応系に添加することによって、得られる触媒の重合活性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は上記のような点に鑑みて完成されたものであって、二酸化炭素とオキシラン類との反応によってポリアルキレンカーボネートを製造するに際して、優れた重合活性を示すようなポリアルキレンカーボネート製造用触媒成分の製造方法を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係るポリアルキレンカーボネート製造用触媒成分の製造方法は、酸化亜鉛と有機ジカルボン酸とを有機溶媒の存在下に機械的粉碎処理手段により接触せしめることによって亜鉛含有固体触媒成分を製造する際に、硫化亜鉛を反応系に添加することを特徴としており、得られる触媒成分は二酸化炭素とオキシラン類とを原料とするポリアルキレンカーボネート製造用触媒として用いられる。

発明の具体的説明

以下、本発明に係るポリアルキレンカーボネート製造用触媒成分の製造方法について具体的に説明する。

酸化亜鉛

本発明に用いられる酸化亜鉛は、どのようにして製造されたものであってもよく、たとえば、シュウ酸亜鉛を400℃以上に加熱分解する方法、ヒドロキシ炭酸亜鉛を加熱脱水する方法、金属亜鉛を燃焼させる方法、あるいは亜鉛鉱石を還元剤とともに焙焼し生成する亜鉛蒸気を空気酸化する方法などで製造された酸化亜鉛を用いることができる。

有機ジカルボン酸

本発明に係るポリアルキレンカーボネート製造用触媒を調製する際に用いることのできる有機ジカルボン酸としては、たとえば、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、1,5-ペンタンジカルボン酸、1,6-ヘキサンジカルボン酸、1,8-オクタンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,3-ナフタレンジカルボン

酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられる。このうちグルタル酸、アジピン酸が特に好ましい。これらは単独で用いることもでき、また、2種以上を混合して用いることもできる。

有機溶媒

本発明で用いられる有機溶媒としては、一般にいう有機溶媒が広く用いられる。すなわち、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、灯油などの脂肪族炭化水素あるいはこれらのハロゲン誘導体、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素あるいはこれらのハロゲン誘導体、フェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール類あるいはこれらのエーテル誘導体、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、メチルブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、オキセタン、オキシラン、ジオキサン、トリオキサンなどのエーテル類あるいはこれらのアルキルまたはアリール誘導体、メタノール、エタノール、プロパノール、イソブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類あるいはその誘導体、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸類およびその誘導体あるいは酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチルなどのエステル誘導体、安息香酸、フタル酸、ナフトエ酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族カルボン酸のエスエル類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類あるいはその誘導体、エチレンジアミン、ブチルアミン、アニリンなどのアミン類あるいはその誘導体、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ヘキサメチルフォスフォリックトリアミド (HMPA) のようなアミド類あるいはその誘導体などが例示できるが、いずれを用いた場合でも粉碎状態を改善し、活性を向上させるのに有効である。しかしながら有機溶媒としては、粉碎温度で液体であることが好ましく、さらに酸化亜鉛と有機ジカルボン酸との反応によって発生した水を取り込むことのできる有機溶媒が特に好ましい。具体的には、これらの中では、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、オキセタン、エポキシド、メタノール、エタノール、プロパノール、イソブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルホルムアミドなど

が好ましい。

さらに水をこれら有機溶媒の代わりに粉碎助剤として使用することも可能である。

またこれら有機溶媒は単独で用いることもでき、また2種以上を混合して用いることもできる。

硫化亜鉛

本発明に用いられる硫化亜鉛は、どのようにして製造されたものであってもよく、たとえば、硫酸亜鉛溶液に硫化アンモニウムを加える方法、あるいは酢酸酸性の亜鉛塩溶液に硫化水素を通じて沈澱させる方法などによって製造された硫化亜鉛を用いることができる。

触媒調製方法

本発明では、上記のような有機溶媒の存在下に、酸化亜鉛と有機ジカルボン酸と硫化亜鉛とを機械的粉碎処理手段によって緊密に接触させ、反応させることによって触媒は合成される。

機械的粉碎処理は、たとえばボールミル、振動ミル、衝撃ミルなどを用いて行なわれる。粉碎時における酸化亜鉛と有機ジカルボン酸の仕込比率は、通常酸化亜鉛1モルに対して有機ジカルボン酸0.1～10モル、好ましくは0.5～2モルの範囲である。また粉碎時における酸化亜鉛と硫化亜鉛の仕込比率は、通常酸化亜鉛1モルに対して硫化亜鉛0.001～0.1モル、好ましくは0.01～0.05モルの範囲である。添加する有機溶媒の量は、これら酸化亜鉛と有機ジカルボン酸の合計重量100重量部に対して1～5000重量部好ましくは5～1000重量部である。

原料の種類や粉碎装置によって、粉碎条件を適当に選ぶのが好ましいが、回転ボールミルを例にとれば、ステンレス鋼製内容積800ml、内直径100mmのボール円筒に直径15mmのステンレス鋼製ボール100個を収容し、被処理物量を20～40gとした場合に回転数125rpmで、通常は10分～30日間、好ましくは20分～7日間の粉碎処理に相当する程度に行なえばよい。振動ミルを例にとれば、ステンレス鋼製内容積800ml、内直径100mmのボール円筒に直径15mmのステンレス鋼製ボール2.8kgを収容し、被処理物量を20～40gとした場合に衝撃の加速度7Gで、通常は1分～10日間、好ましくは5分～4日間の粉碎処理に相当する程度に行なえばよい。また、粉碎処理の温度は、通常室温付近に選べばよく、発熱が著しい場合には、適当な冷却を行なって、0～150℃で粉碎することが好ましい。

なお、上記のようにして調製された触媒成分はそのまま重合反応に供することもできるが、ここで用いた有機溶媒のうち、アルコール類やアミン類など、あるいは酸化亜鉛と有機ジカルボン酸との反応の際に発生する水などは、重合禁止剤として働くため、重合前に触媒成分を脱気乾燥した後に重合に供することが好ましい。

オキシラン類

本発明で用いることのできるオキシラン類としては、モノエポキシドが好ましく、たとえば、エチレンオキシ

ド、プロピレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ペンテンオキシド、2-ペンテンオキシド、1-ヘキセンオキシド、1-オクテンオキシド、1-デセンオキシド、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、3-フェニルプロピレンオキシド、3,3,3-トリフルオロプロピレンオキシド、3-ナフチルプロピレンオキシド、3-フェノキシプロピレンオキシド、3-ナフトキシプロピレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、3-ビニルオキシプロピレンオキシド、3-トリメチルシリルオキシプロピレンオキシド、メチルグリシジルカーボネート、エチルグリシジルカーボネート、コレステリルグリシジルカーボネートなどが例示される。このうちプロピレンオキシド、エチレンオキシド、シクロヘキセンオキシドが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもよい。

重合方法

上記のような触媒成分を用いて、二酸化炭素とオキシラン類とを重合するに際しては、通常、ペンタン、ヘキセン、オクタン、デカン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロメタン、メチレンジクロリド、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、エチルクロリド、トリクロロエタン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、クロルベンゼン、プロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素の1種類または2種類以上を組み合わせる重合溶媒として用いる方が好ましい。なお、場合によっては、モノマー（エポキシド）それ自身を重合媒体とすることも可能であり、気相重合、たとえば流動触媒床中での重合も行なえる。重合溶媒、モノマー（エポキシド）、炭酸ガス、触媒の添加順序は特に限定されない。

溶媒とモノマー（エポキシド）の仕込比は、通常容積比で0:100～99:1、特に0:100～90:10の範囲が好ましい。炭酸ガスの圧力は特に限定されないが、0～200kg/cm²、好ましくは3～100kg/cm²、さらに好ましくは5～50kg/cm²の圧力で重合するのが好ましい。重合温度は、通常0～200℃、好ましくは50～150℃である。

本発明は、重合時間をのばすことによって、ポリマーの収量を増やすことが可能である。従って、重合時間は特に限定されないが、通常30分～240時間、好ましくは1時間～80時間、さらに好ましくは1時間～10時間の範囲で重合を行なう。

また重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができ、さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行なうことも可能である。

重合反応終了の後、触媒残渣は濾過することによって、あるいは希酸水溶液、希アルカリ水溶液などで洗浄

することによって除去できる。得られたポリマーは、重合媒体のフラッシュや蒸発乾固、あるいは良溶媒に溶解したポリマーをヘキサンやメタノールのような貧溶媒中に析出することによって回収できる。

発明の効果

本発明を用いることにより、これまで利用されていなかった炭酸ガスを原料とする有用なポリマーが効率よく合成できる。このポリマーは良好な透明性を有しており、かつ加熱すると完全に分解するという特徴を有している。このため、このポリマーは一般成形物やフィルム、ファイバーなどに用いられるばかりでなく、光ファイバー、光ディスク、セラミックバインダー、ロストフォームキャストなどの材料としても応用可能である。また、このポリマーは生体内で分解できる性質をも有しているため、医用材料などの生分解性を必要とする用途にも応用可能である。さらにこのポリマーを制振材として用いた場合にも、優れた性能を発揮する。

以下、本発明を実施例によってさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

〔触媒調製〕

市販の酸化亜鉛10.3g、硫化亜鉛0.3g、グルタル酸16.2g、1,4-ジオキサン20mlを直径15mmのステンレス製ボール2.8kgを収容した、内容積800ml、内直径100mmのステンレス製ボールミル円筒に装入し、衝撃の加速度7Gで6時間粉碎接触させた。固体処理物は加熱減圧乾燥し、

ヘキサンスラリーとして重合に供した。

〔重合〕

内容積2のオートクレーブに200mlのプロピレンオキシド、700mlのヘキサン、触媒2.57gを加え、炭酸ガスを加え、系を80℃、20kg/cm²・Gとし、消費される炭酸ガスを供給しながら2時間重合を行なった。装置を冷却した後脱圧し、ヘキサンスラリーとなっている白色（触媒を含んでいるため）ポリマーを濾過した。ポリマーの収量は103gであり、触媒の活性は40.1g/g-catであった。

実施例 2～4 および比較例

添加する硫化亜鉛の量を変えた他は実施例 1 と同様にして触媒成分を合成し、実施例 1 と同様に重合を行なった。

結果を表 1 に示す。

表 1

	酸化亜鉛／硫化亜鉛 (mol/mol)	重合活性 (g/g-cat)
実施例 1	98/2	40.1
実施例 2	99/1	35.3
実施例 3	97/3	30.5
実施例 4	95/5	27.6
比較例 1	100/0	24.8